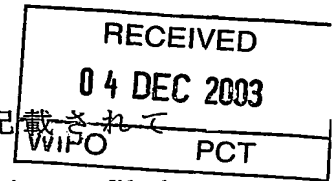


Rec'd PCT/PTO 18 APR 2005

10/331719 PCT/JP 03/13294

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.10.03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月17日
Date of Application:

出願番号 特願2002-303429
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-303429]

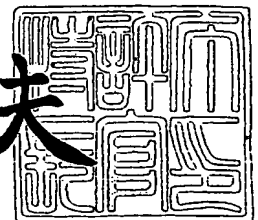
出願人 東洋ラジエーター株式会社
Applicant(s): 株式会社日本ケミカル・プラント・コンサルタント

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PG2-141017

【提出日】 平成14年10月17日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01B 3/38

【発明者】

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木三丁目2 5 番3 号 東洋ラジエーター株式会社内

【氏名】 桑原 武

【発明者】

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木三丁目2 5 番3 号 東洋ラジエーター株式会社内

【氏名】 富沢 良夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木三丁目2 5 番3 号 東洋ラジエーター株式会社内

【氏名】 吉野 靖

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県大和市上和田4 3 0 - 3

【氏名】 丸子 三郎

【特許出願人】

【識別番号】 000222484

【氏名又は名称】 東洋ラジエーター株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 592006408

【氏名又は名称】 株式会社日本ケミカル・プラント・コンサルタント

【代理人】

【識別番号】 100082843

【弁理士】

【氏名又は名称】 窪田 卓美

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019600

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703920

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自己酸化加熱型水蒸気改質システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料ガスが酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化加熱型水蒸気改質システムにおいて、

燃焼用の空気流中に燃料を吸入し空気－燃料混合物を得る第 1 の吸引混合手段 6 と、

空気－燃料混合物を燃焼する燃焼部 2 a とを含み、該燃焼部 2 a で発生した燃焼ガスで水を加熱し水蒸気を発生させるように構成した水蒸気発生手段 2 と、

水蒸気発生手段 2 で得られた水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料－水蒸気混合物を得る第 2 の吸引混合手段 4 と、

原料－水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段 1 を備えていることを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

【請求項 2】 請求項 1 において、

改質手段 1 で生成した改質ガスに含まれる一酸化炭素ガスを酸化して低減する CO 低減手段 3 を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 において、

前記燃焼部 2 a から排出する燃焼排ガスで前記燃料および／または前記原料ガスを予熱する第 1 の熱交換手段 1 3 を有することを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

【請求項 4】 請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかにおいて、

改質手段 1 に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび／または水蒸気発生手段 2 に供給する燃焼用の空気を予熱する第 2 の熱交換手段 1 2 を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

【請求項 5】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかにおいて、

前記改質手段 1 は、伝熱性の隔壁 62b で仕切られた第 1 反応室 61a と第 2 反応室 62a を有し、第 1 反応室 61a にはその一方の端部に原料-水蒸気混合物を供給する原料供給部 68、他方の端部に排出部 68a をそれぞれ設けると共に、その内部に水蒸気改質触媒層 71a を充填し、第 2 反応室 62a にはその一方の端部に第 1 反応室 61a の排出部 68a に連通する原料供給部 69a および酸素含有ガス導入部 63、他方の端部に排出部 69 をそれぞれ設けると共に、その内部の原料供給部 69a 側に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層 72a、中間部に伝熱粒子層 72b、排出部 69 側にシフト触媒層 72e を順に充填し、該改質手段 1 に加え、前記水蒸気発生手段 2 および第 2 の吸引混合手段 4 を一体的なパッケージ構造としたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

【請求項 6】 請求項 5 において、

前記第 1 反応室 61a はその原料供給部 68 側に伝熱粒子層 71b を充填し、排出部 68a 側に水蒸気改質触媒層 71a を充填し、前記隔壁 62b を介して、第 1 反応室 61a の水蒸気改質触媒層 71a 及び伝熱粒子層 71b と、第 2 反応室 62a の伝熱粒子層 72b 及びシフト触媒層 72e とが対向していることを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

【請求項 7】 請求項 5 または請求項 6 において、

前記パッケージ構造には、さらに改質手段 1 に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび／または水蒸気発生手段 2 に供給する燃焼用の空気を予熱する第 2 の熱交換手段 12 を含めたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原料ガスを水蒸気と酸素の存在下に自己酸化および改質を行って水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化加熱型水蒸気改質システムに関する。

【0002】

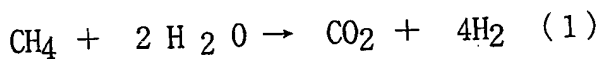
【従来の技術】

メタン等の炭化水素、メタノール等の脂肪族アルコール類、或いはジメチルエーテル等のエーテル類などの原料ガスと水蒸気の混合物（以下、原料-水蒸気混合物という）を水蒸気改質触媒の存在下に水蒸気改質し、水素リッチな改質ガスを生成するシステムが従来から知られている。

改質システムの主要な構成要素である改質反応装置としては、水蒸気改質反応に必要な熱量を外部から供給する外部加熱型と、内部加熱型がある。

【0003】

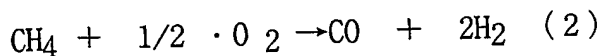
前者の外部加熱型は、バーナー等で発生した燃焼ガスで改質反応装置の壁面を外部から加熱し、その壁を通して内部の反応室に改質反応に必要な熱を供給するものである。この外部加熱型を採用した水蒸気改質装置において、原料ガスとしてメタンを使用した場合の反応式は、



で示すことができ、水蒸気改質反応に必要な温度は700～750℃の範囲とされる。

【0004】

内部加熱型は上記外部加熱型を改良したものであり、改質反応装置における原料-水蒸気混合物の供給側（上流側）に部分酸化反応層を装備し、該部分酸化反応層で発生した熱を用いて下流側に配備した水蒸気改質反応層を水蒸気改質反応温度まで加熱し、該加熱された水蒸気改質反応層で水蒸気改質反応させて水素リッチな改質ガスを生成するように構成している。この場合において、原料ガスとしてメタンを使用したときの部分酸化反応は、



で示すことができ、部分酸化反応に必要な温度は250℃以上の範囲とされる。

【0005】

しかし、従来の外部加熱型および内部加熱型における改質反応装置は、加熱部の温度が700℃程度の改質温度レベルよりも高温、たとえば1000℃にもなるため、放熱によるエネルギー損失が大きく、装置を構成する部材に高温劣化を生じ、寿命が短いという問題があった。

【0006】

前記内部加熱型の改良型として「自己酸化内部加熱型改質装置及び方法」が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

従来から、酸素存在下では水蒸気改質触媒の機能が阻害されるとされていたが、該公報に提案された技術では、酸化触媒を共存させることにより前記問題を解決し、酸素の存在下でも水蒸気改質触媒の本来の機能を有効に維持させることを可能としている。

【0007】

【特許文献1】

特開 2001-192201 号公報

【0008】

上記公報に提案された改良技術では、酸化反応による発熱と水蒸気改質反応をそれぞれ酸化触媒と水蒸気改質触媒からなる混合触媒層で行っている。すなわち、酸化発熱層と水蒸気改質反応（吸熱反応）層が共存することにより、加熱部の温度と吸熱部の温度を同等に維持することが可能となり、触媒等の構成部材の温度を所定の改質反応温度以下、例えば 700℃ 近傍に抑制でき、それによって構成部材の寿命短縮も防止でき得るとしている。また、改質装置内部の熱を有効に回収する機能を併せ持っているので高い改質効率を得られるとされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上記公報に記載された自己酸化内部加熱型の改質装置では、その図2に示されているように、水供給ポンプEから供給される水を冷却器Cで改質ガスと熱交換し昇温して、さらに改質反応装置Aで熱交換して水蒸気を発生させ、その水蒸気を混合器Fで原料ガスと混合している。

【0010】

しかし水を改質ガスなどと熱交換して水蒸気を発生させる方式では、水蒸気の発生量が改質ガスの流量や温度により左右され、必要な量を正確に制御することが困難である。さらに、改質反応装置の本体部分に熱交換部を設けるにはスペース的な困難性が伴い、装置構成が複雑化するという問題もある。

【0011】

さらに、生成した水素リッチな改質ガスは燃料電池用の燃料として利用できるが、上記公報の構成では燃料電池のアノード排ガスを水蒸気発生用の燃料として再利用できない。

一方、燃料電池のアノード排ガスを燃焼して水蒸気を発生させる場合には、その燃料を例えば加圧ポンプ等で加圧して燃焼器に供給する必要があるが、そのように構成するとシステムが複雑になり重量も大きくなる。このような重量増加は特に車両搭載型の燃料電池に改質ガスを供給する改質装置において不利な要素になる。

【0012】

また前記公報で提案された技術では、改質反応装置A、混合器F、水蒸気供給システムなどが夫々別個に作られ、それら各機器の間を配管で接続することによりシステムを構成している。そのため1kwから10kw級の小型システムの場合には、独立した構成機器を結ぶ配管等からの放熱ロスが大きく、システム効率が低下するという問題があった。

そこで本発明は、上記公報に開示された自己酸化内部加熱型の改質装置の問題を解決することを課題とし、そのための新しい改質装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する本発明は、原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化加熱型水蒸気改質システムである。そして本システムは燃焼用の空気流中に燃料を吸入し空気-燃料混合物を得る第1の吸引混合手段と、空気-燃料混合体を燃焼する燃焼部とを含み、該燃焼部で発生した燃焼ガスで水を加熱して水蒸気を発生させるように構成した水蒸気発生手段と、

水蒸気発生手段で得られた水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料-水蒸気混合物を得る第2の吸引混合手段と、

原料-水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸

化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段を備えていることを特徴とする（請求項1）。

【0014】

上記システムにおいて、改質手段で生成した改質ガスに含まれる一酸化炭素ガスを酸化して低減するCO低減手段を設けることができる（請求項2）。

【0015】

上記いずれかのシステムにおいて、前記燃焼部から排出する燃焼排ガスで前記燃料および／または前記原料ガスを予熱する第1の熱交換手段を有することができる（請求項3）。

【0016】

さらに上記いずれかのシステムにおいて、改質手段に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび／または水蒸気発生手段に供給する燃焼用の空気を予熱する第2の熱交換手段を設けることができる（請求項4）。

【0017】

さらに上記いずれかのシステムにおいて、前記改質手段は、伝熱性の隔壁で仕切られた第1反応室と第2反応室を有し、第1反応室にはその一方の端部に原料－水蒸気混合物を供給する原料供給部、他方の端部に排出部をそれぞれ設けると共に、その内部に水蒸気改質触媒層を充填し、第2反応室にはその一方の端部に第1反応室の排出部に連通する原料供給部および酸素含有ガス導入部、他方の端部に排出部をそれぞれ設けると共に、その内部の供給部側に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層、中間部に伝熱粒子層、排出部側にシフト触媒層を順に充填し、該改質手段に加え、前記水蒸気発生手段および第2の吸引混合手段を一体的なパッケージ構造とすることができる（請求項5）。

【0018】

上記第1反応室と第2反応室を有するシステムにおいて、第1反応室はその原料供給部側に伝熱粒子層を充填し、排出部側に水蒸気改質触媒層を充填し、隔壁を介して、第1反応室の水蒸気改質触媒層及び伝熱粒子層と、第2反応室の伝熱粒子層及びシフト触媒層とを対向させることができる（請求項6）。

【0019】

上記第1反応室と第2反応室を有するいずれかのシステムにおいて、前記パッケージ構造には、さらに改質手段に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび／または水蒸気発生手段に供給する燃焼用の空気を予熱する第2の熱交換手段を含めることができる（請求項7）。

【0020】

【発明の実施の形態】

次に図面により本発明の実施の形態を説明する。図1は本発明に係る自己酸化加熱型水蒸気改質システムのプロセスフロー説明図である。図1において、80は自己酸化加熱型水蒸気改質システムのパッケージを示し、周辺機器との取り合いインターフェース条件が要求仕様となって設計される。すなわち、各システムを構成する機器をユニットとして、共通の架台、ラック、容器またはケースにボルト等の締結具を利用して着脱自在に取り付け、さらに、機器相互をコンパクトに配置して相互間の配管を短くし、放熱損失を極力減少するように構成される。

【0021】

水蒸気発生手段2は燃焼部2aと第1の吸引混合手段6を備えており、燃焼部2aには第1の吸引混合手段6から供給される空気-燃料混合物を燃焼するバーナー（図示せず）が設けられる。また水蒸気発生手段2には水タンク（または純水タンク）10からの水供給用の配管108と、第2の吸引混合手段4への水蒸気供給用の配管109が接続され、配管108には遠隔操作可能な流量調整弁32（例えば空気圧式、油圧式または電動式などで駆動される調整弁、以下他の流量調整弁も同じ）が設けられ、配管109にも同様な流量調整弁35が設けられる。

【0022】

さらに水蒸気発生手段2には水貯留部（水ドラム）の水位を検出する水位検出手段40と発生する水蒸気の圧力を検出する圧力検出手段41が設けられ、それらの検出値に比例する電気信号（検出信号）が制御手段14にそれぞれ伝送される。

制御手段14は後述するように、水位検出手段40や圧力検出手段41の検出値、または他の操作指令を受けて各流量調整弁などを制御する。この制御手段1

4 は例えばコンピュータ装置により構成される。

【0023】

制御手段14を構成するコンピュータ装置は、種々の制御動作を行うCPU（中央演算装置）、オペレーションシステム（OS）や制御プログラムを格納したROMやRAM等の記憶部、キーボードやマウス、もしくは操作盤などの入力部などにより構成され、さらに必要に応じてディスプレイやプリンタ等が附加される。なお制御手段14を本システムを収容したパッケージ80から離れた場所に設置し、通信回線を利用して流量調整弁等を制御することもできる。

【0024】

燃焼部2aには燃焼排ガスを排出する配管113が接続され、その配管113は第1の熱交換手段13における熱交換配管を経て配管114に接続され、その配管114の先端部は外部に開口する。第1の熱交換手段13には燃料電池のアンロード排ガスを供給する配管101aが接続され、配管101aは第1の熱交換手段13における熱交換配管を経て配管101に連通し、その配管101の先端部は第1の吸引混合手段6に接続される。

なお燃焼部2aにはさらに配管112が接続され、その配管112は流量調整弁34を介して加圧空気供給系7からの配管102に接続される。配管112からの空気は燃焼部2aの燃焼温度を低減させる冷却用空気として利用される。すなわち制御手段14から流量調整弁34に予めプログラムされた開度に制御される。

【0025】

貯留タンクなどを備えた原料供給系8に接続された原料ガス供給用の配管111が脱硫手段9の入口側に接続され、脱硫手段9の出口側には脱硫された原料ガスが流出する配管103が接続される。配管103には遠隔操作可能な流量調整弁31が設けられ、流量調整弁31の下流側は前記第1の熱交換手段13における熱交換配管を経て配管108aに接続され、そして配管108aの先端部は第2の吸引混合手段4に接続される。

なお第1の熱交換手段13は3流体熱交換器を使用しているが、燃焼排ガスの熱交換配管を共通して有する2流体熱交換器を2基使用することもできる。

【0026】

一方、前記第1の吸引混合手段6には、さらに燃焼用の空気を供給する配管102bが接続され、その配管102bは第2の熱交換手段12における熱交換配管を経て遠隔操作可能な流量調整弁37を設けた配管102aに接続される。そして配管102aの先端部は空気圧縮機などを備えた加圧空気供給系7に接続される。さらに配管101aには原料ガス供給用の配管111から分岐した配管111aが接続され、その配管111aには開閉弁33aが設けられる。

【0027】

改質手段1には第2の吸引混合手段4からの原料-水蒸気混合物を供給する配管104、および加圧空気などの加圧された酸素含有気体を供給する配管102dが接続される。配管102dは第2の熱交換手段12における熱交換配管を経て遠隔操作可能な流量調整弁36を設けた配管102cに接続され、配管102cの先端部は前記加圧空気供給系7に接続される。

【0028】

さらに改質手段1には改質ガス排出用の配管105が接続され、配管105は第2の熱交換手段12における熱交換配管を経て配管106に接続され、配管106の先端部は酸化用の空気を混合する混合手段5に接続される。なお本実施形態では第2の熱交換手段12として3流体熱交換器を使用しているが、改質ガスの熱交換配管を共通して有する2流体熱交換器を2基使用することもできる。

【0029】

後述するように、改質手段1には第1の反応室61aと第2の反応室62a（図3参照）が配置され、第2の反応室62aに収容された混合触媒層72aの温度を検出する温度検出手段42が設けられる。なお温度検出手段42の検出信号は制御手段14に伝送される。

【0030】

前記混合手段5には遠隔操作可能な流量調整弁38を設けた加圧空気供給用の配管110が接続され、配管110の先端部は前記加圧空気供給系7に接続される。混合手段5はCO低減手段3に連結され、その出口側の配管107は図示しない燃料電池などの負荷設備に接続される。

【0031】

図2は図1における第1の吸引混合手段6または第2の吸引混合手段4の具体的構造を示す横断面図である。第1の吸引混合手段6と第2の吸引混合手段4は容量などが異なるだけでいずれも同じ原理のエジェクター20で構成される。エジェクター20は固定部21と、固定部21から延長する内部ノズル構造体22および外部ノズル構造体23を備え、外部ノズル構造体23に開口部24, 25および絞り部26が設けられる。

【0032】

第1の吸引混合手段6の場合を例に作用を説明すると、内部ノズル構造体22に主流体である空気流を矢印のように供給したとき、空気流のベンチュリー効果により空間部26部分が減圧状態になる。そして開口部24から副流体である燃料を矢印のように供給すると、燃料は吸引され空気流と均一に混合されて開口部25から噴出する。従って、燃料ガスは特に加圧しなくても燃焼用の空気と均一に混合する。

なお第2の吸引混合手段4の場合は、主流体である水蒸気を内部ノズル構造体22に供給し、副流体である原料ガスを開口部24から供給することにより、原料ガスは特に加圧しなくても水蒸気と均一に混合する。

【0033】

図3(a)は図1における改質手段1の具体的構成を示す縦断面図であり、図3(b)はそのA-A断面図である。改質手段1は横断面が矩形の縦長の外側筒61と、その内部に所定間隔で配置された横断面が矩形な縦長の2つの内側筒62を備えている。外側筒61の内壁面と内側筒62の外壁面と間の空間部に第1反応室61aが形成され、内側筒62の内部に第2反応室62aが形成される。

【0034】

内側筒62の側壁は耐食性を有し且つ伝熱性の良いステンレス等の金属で作られており、そのため第1反応室61aと第2反応室62aは良好な伝熱性の隔壁62bで仕切られた状態になっている。

第1反応室61aの一方の端部(図3の下側)に原料-水蒸気混合物を供給する原料供給部68が設けられ、他方の端部(図3の上側)に排出部68aが設け

られる。また第1反応室61aの内部には排出部68a側から順に多数の微小な貫通部を有する支持板73a、73c、73eが設けられ、支持板73aと73cの間に水蒸気改質触媒層71aが充填され、支持板73cと73eの間に伝熱粒子層71bが充填されている。

【0035】

第2反応室62aの一方の端部(図3の上側)に第1反応室61aの排出部68aと連通する原料供給部69aが設けられると共に、その原料供給部69aに空気などの酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス導入部63のマニホールド64、65が連通される。また第2反応室62aの他方の端部(図3の下側)にマニホールド66を介して排出部69が接続される。さらに第2反応室62aの内部には原料供給部69a側から順に多数の微小な貫通部を有する支持板73a、73b、73c、73d、73eが設けられる。

【0036】

そして支持板73aと73bの間に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層72aが充填され、支持板73bと73cの間に伝熱粒子層72bが充填され、支持板73cと73dの間に高温シフト触媒層72cが充填され、支持板73dと73eの間に低温シフト触媒層72dが充填される。そして高温シフト触媒層72cと低温シフト触媒層72dの両層でシフト触媒層72eが構成される。なお第2の反応室62aに配置した支持板73aと73bの間に存在する周囲壁は断熱壁70とされ、酸化触媒による酸化反応熱が第1の反応室61aに逃げることが防止している。またこの部分に対応する水蒸気改質触媒71aを伝熱粒子層72bに代えることもできる。

【0037】

第1の反応室61aに充填する水蒸気改質触媒層71aは、原料ガスを水蒸気改質する触媒層であり、特開2001-192201号公報に開示されている改質反応触媒と同様なもので構成できるが、その中でも $\text{NiS}-\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などのNi系改質反応触媒が望ましい。また $\text{WS}_2-\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{NiS}-\text{WS}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などの改質反応触媒も使用できる。

【0038】

混合触媒層 72a を構成する主要成分である水蒸気改質触媒は、前記第 1 の反応室 61a に充填する水蒸気改質触媒と同様なものを使用できる。この水蒸気改質触媒の使用量は、原料-水蒸気混合物が混合触媒層 72a を通過する間に水蒸気改質反応が完了するに十分な値とされるが、その値は使用する原料ガスの種類により変化するので、最適な範囲を実験等により決定する。

【0039】

混合触媒層 72a に均一に分散される酸化触媒は、原料-水蒸気混合物中の原料ガスを酸化発熱させて、水蒸気改質反応に必要な温度を得るものであり、例えば白金 (Pt) やパラジウム (Pd) を使用することができる。水蒸気改質触媒に対する酸化触媒の混合割合は、水蒸気改質すべき原料ガスの種類に応じて 1 ~ 15 % 程度の範囲で選択する。例えば原料ガスとしてメタンを使用する場合は 5 % ± 2 % 程度、メタノールの場合は 2 % ± 1 % 程度の混合割合とすることが望ましい。

【0040】

第 1 の反応室 61a の伝熱粒子層 71b と第 2 の反応室 62a の伝熱粒子層 72b は、隔壁 62b を介して第 2 の反応室 62a の熱エネルギーを効率よく第 1 の反応室 61a に伝達するために設けられる。すなわち第 2 の反応室 62a に充填する伝熱粒子層 72b は、混合触媒層 72a からの高温流出物の熱エネルギーで第 1 の反応室 61a に充填する水蒸気改質触媒層 71a 部分を加熱し、第 1 の反応室 61a に充填する伝熱粒子層 71b は、発熱反応部であるシフト触媒層 72e からの熱エネルギーで原料供給部 68 から流入する原料-水蒸気混合物を加熱し、それら両方の熱エネルギー伝達により第 1 の反応層 61a の水蒸気改質触媒層 71a 部分における温度を水蒸気改質反応温度まで昇温する。なおこれら伝熱粒子層 71b と伝熱粒子層 72b を構成する伝熱粒子は、例えばアルミナあるいは炭化珪素等のセラミック粒子または金属ハニカム構造体を使用することができる。

【0041】

高温シフト触媒層 72c と低温シフト触媒層 72d の両層により構成されるシフト触媒層 72e は、改質ガス中に含まれる一酸化炭素を酸化して水素を生成す

るものである。すなわち、改質ガスに残存する水蒸気と一酸化炭素の混合物をシフト触媒の存在下に水素と炭酸ガスにシフト変換して水素を発生させ、改質ガス中の水素濃度をより高くし、改質ガスに含まれる一酸化炭素濃度をそれに応じて低くする。

【0042】

高温シフト触媒層 72c や低温シフト触媒層 72d を形成するシフト触媒としては、 CuO-ZnO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 または酸化銅の混合物等を使用することができる。しかし 700℃ 以上で反応を行う場合には Cr_2O_3 を使用することが望ましい。

【0043】

次に図 1 の自己酸化加熱型水蒸気改質システムにより原料ガスの水蒸気改質を行う方法について説明する。最初に加圧空気供給系 7 を起動しておき、システムへ加圧空気を供給すると共に制御手段 14 を起動状態としておく。

【0044】

(水蒸気発生操作)

次に水蒸気発生手段 2 を運転する。蒸気発生手段 2 の水貯留部 (水ドラム) の水位は水位検出手段 40 で検出され、その検出値が予め設定された値より少ないときには、制御手段 14 から流量調整弁 32 を開ける制御信号が出力され、水貯留部の水位を常に所定値に維持する。

【0045】

制御装置 14 は水蒸気発生手段 2 の燃焼部 2a におけるバーナーを起動する制御信号を出力すると共に、流量調整弁 37、33 (または 33a) を制御して燃焼部 2a へ所定流量の燃料-空気混合物を供給する。すなわち、制御手段 14 は圧力検出器 41 からの水蒸気圧力検出値が予め設定された値になるように、先ず第 1 の吸引混合手段 6 へ加圧空気を流す配管 102b の流量調整弁 37 を制御する。

【0046】

制御された空気流が第 1 の吸引混合手段 2 に流入すると、その流量に対して所定割合で燃料が吸引して両者が均一に混合される。そのため燃料供給系統に特別

な昇圧手段を設ける必要がない上に、均一混合により燃焼部 2 a 内部では局部的に高温になる領域がなくなり、良好な燃焼進行によって NO_x の発生は低く抑えられ、環境にやさしい燃焼排ガスを排出することができる。

【0047】

第 1 の吸引混合手段 6 を使用することにより、流量調整弁 33 は燃料の最大許容流量を設定するように一定の弁開度に制御すれば十分である。なお燃料の流量調整弁 33 の弁開度を空気流量にほぼ比例するように制御手段 14 が制御するように構成することもできる。また第 1 の吸引混合手段 6 に供給される加圧空気の圧力は常圧より僅かに高い値、例えば 0.02 MPa 程度で燃料ガスを吸引可能なレベルの負圧を発生することができる。

【0048】

流量調整弁 33 を開けることにより、配管 101 a から燃料電池のアノード排ガスが第 1 の吸引混合手段 6 に供給される。また流量調整弁 33 a を開けることにより配管 111 から都市ガス、プロパンガス、天然ガスなどのガス燃料、または灯油などの液体燃料を第 1 の吸引混合手段 6 に供給することもできる。この流量調整弁 33 と 33 a の選択は、例えば制御手段 14 への燃料選択指令により行うことができる。燃焼部 2 a からの燃焼排ガスは配管 113 から第 1 の熱交換手段 13 に供給され、そこで冷やされてから配管 114 で外部に排出される。一方、配管 101 a または 111 からの燃料は熱交換手段 13 で加熱されて第 1 の吸引混合手段 6 に供給される。

【0049】

(原料—水蒸気混合操作)

水蒸気発生手段 2 で発生した水蒸気は、流量調整弁 35 で流量調整されて第 2 の吸引混合手段 4 に供給されるが、その流量調整は制御手段 14 からの制御信号で行われる。すなわち制御手段 14 に設けた入力手段で改質手段 1 への原料供給流量の設定値を入力すると、制御手段 14 から流量調整弁 35 に所定の弁開度を維持する制御信号が出力される。好適な原料ガスと水蒸気の混合割合は、原料ガスに含まれている炭素 C を基準に表示すると、例えば炭化水素の場合は $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2.5 \sim 3.5$ の範囲が好ましく、脂肪族アルコールの場合は $\text{H}_2\text{O}/\text{C} =$

2～3の範囲が好ましい。

【0050】

第2の吸引混合手段4には前記のように水蒸気流量に対して所定割合のメタン、エタン、プロパン等の炭化水素、メタノール等のアルコール類、ジメチルエーテル等のエーテル類または残水素を含む燃料電池のアノード排ガス、さらには都市ガス、プロパンガス、天然ガスなどの原料ガスが配管108aから吸引される。そして、第2の吸引混合手段4から均一な原料-水蒸気混合物が流出して改質手段1に供給される。このように原料ガスは水蒸気流により第2の吸入混合手段4に自動的に吸引されるので、原料ガス系統に特別な昇圧手段を設ける必要はない。

【0051】

なお、原料供給系8からの原料ガスは配管111、脱硫手段9、流量調整弁31および第1の熱交換手段13を経て配管108aに供給される。そして原料ガスは制御手段14からの制御信号により流量調整弁35の開度に対応した所定開度に維持された流量調整弁31でその最大許容流量を制限され、第1の熱交換手段113で所定温度に加熱されてから第2の吸引混合手段4に流入する。

【0052】

(改質反応操作)

前記のように第2の吸引混合手段4から配管104に流出した原料-水蒸気混合物は、改質手段1の原料供給部69(図3)を経て第1の反応室61a内に流入する。平常運転時においては、第2の反応室62aから隔壁62bを通して伝熱する熱エネルギーによって、第1反応室61aに充填された伝熱粒子層71bが昇温されており、第1反応室61aに流入した原料-水蒸気混合物はその伝熱粒子層71bを通過する間に改質反応温度まで昇温する。

【0053】

改質反応温度に達した原料-水蒸気混合物は、次いで水蒸気改質触媒層71aを通過し、その間に原料-水蒸気混合物の一部が水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスに変換され、その水素を含む改質ガスと反応しなかった残りの原料-水蒸気混合物が排出部68aから一体となって排出する。

【0054】

但し、運転開始から暫くの間は、原料-水蒸気混合物が改質反応温度まで昇温できないので、その時点の温度に応じて水蒸気改質反応は低下もしくは殆ど進行せずに、原料-水蒸気混合物はほぼ流入時に近い組成で排出部68aから排出する。なお水蒸気改質反応は吸熱反応であるから、排出部68aから流出する混合物の温度は水蒸気改質触媒層71aの平均温度より低下している。

【0055】

第1の反応室61aの排出部68aから排出した前記改質ガスと原料-水蒸気混合物は、そのまま第2の反応室62aの原料供給部69aから混合触媒層72aに流入する。その際、原料供給部69aには酸素含有ガス導入部63からの酸素含有ガスとしての空気が供給され、混合触媒層72aに流入する原料-水蒸気混合物等に混入する。

【0056】

酸素含有ガス導入部63から供給される空気流量は制御手段14で制御される流量調整弁36によって調整される。すなわち、制御手段14には水蒸気流量を調整する流量調整弁35および31の制御情報が記憶されており、水蒸気流量および原料ガス流量は原料-水蒸気混合物の流量と相関関係にあるので、該制御情報から必要とする空気流量を算出して流量調整弁36に制御信号を出力する。

【0057】

混合触媒層72aに流入した原料-水蒸気混合物を構成する原料ガスの一部は流入した空気中の酸素により酸化反応し、原料-水蒸気混合物を改質反応に必要なレベルまで昇温する。すなわち自己酸化加熱が行われる。ここで、混合触媒層72aにおける平均温度は水蒸気改質反応に適した温度、すなわち650℃～750℃程度、標準的には700℃前後の温度に維持する必要がある。

【0058】

一方、混合触媒層72aにおける温度管理は、水蒸気改質反応に適した温度に加えて、その下流側の伝熱粒子層72bとの境界における温度が所定レベルに維持できるように管理することも重要になる。例えば伝熱粒子層72bとの境界における温度が650℃以上、好ましくは700℃以上になるように、混合触媒層

72aにおける平均温度を管理すると、前記第1の反応室61aにおける伝熱粒子層71bの温度を少なくとも500℃以上に維持することが可能になり、それによって第1の反応室61aの水蒸気改質反応を促進できる。その意味から言えば、第2反応室62aは予備改質部として機能する。

【0059】

混合触媒層72aの平均温度を上記のような範囲に維持することは、例えば混合触媒層72aを通過する改質ガスのSV値 (Space Velocity) を、使用する触媒機能の要求仕様に合わせることによって実現できる。本実施形態では、混合触媒層72aの平均温度を水蒸気改質反応を進行させる改質反応温度に維持するが、水蒸気改質反応に必要な熱量を供給できる量の空気量とその空気の酸素を完全に消費するために必要最小限の酸化触媒量となるように、水蒸気改質反応のための改質触媒に対して、 $SV=5000$ 、部分酸化反応のための酸化触媒に対しては、 $SV=100,000$ とすることが好ましい。

【0060】

混合触媒層72aから水素リッチな改質ガスがその下流側の伝熱粒子層72bに流出する。650℃以上、好ましくは700℃以上の温度で流入した改質ガスは、前記のように、伝熱粒子層72bを通過する間にその顕熱の一部が隔壁62bを通して第1の反応室61aの伝熱粒子層71bに移動し、伝熱粒子層72bから下流側の高温シフト触媒層72cに流入する際には、シフト反応に適する500℃程度の温度まで下降する。

【0061】

高温シフト触媒層72cに流入した改質ガスはシフト反応し、含まれている一酸化炭素の殆どが水素に変換される。すなわち前記のように、改質ガスに残存する水蒸気と一酸化炭素がシフト触媒の存在下に水素と炭酸ガスにシフト変換されて水素を生成する。

【0062】

改質ガスは次いで高温シフト触媒層72cからその下流側の低温シフト触媒層72dに流入し、そこで残存する一酸化炭素からさらに水素が生成される。このように2段階のシフト反応を行うことにより、水素をより多く生成することが出

来ると共に、一酸化炭素もそれに応じて低減される。

高温シフト触媒層 72c および低温シフト触媒層 72d におけるシフト反応は発熱反応であり、その反応熱の一部は前記のように隔壁 62b を通して第 1 の反応室 61a の伝熱粒子層 71b に移動する。

【0063】

低温シフト触媒層 72d を通過した改質ガスは、第 2 反応室 62a の排出部 69 から配管 105 (図 1) に流出するが、180℃程度の高温であるので第 2 の熱交換手段 12 で冷却した後、配管 106 から混合手段 5 に流入する。流入した改質ガスは配管 110 から供給される空気と混合し、次いで CO 低減手段 3 に流入する。CO 低減手段 3 では改質ガスに残存する一酸化炭素が極めて微量なレベル (例えば 10 ppm) まで低減され、配管 107 から燃料電池等の負荷設備に供給される。

【0064】

前記配管 110 から混合手段 5 に供給される空気の流量は、制御手段 14 で制御される流量調整弁 38 により調整される。すなわち制御手段 14 には水蒸気流量を調整する流量調整弁 35 の制御情報が記憶されており、水蒸気流量は改質ガス流量と相関関係にあるので、該制御情報から必要とする空気流量を算出して流量調整弁 38 に適正な制御信号を出力するように構成されている。

【0065】

しかし上記水蒸気制御情報を使用する代わりに、CO 低減手段 3 の出口側に一酸化炭素濃度検出手段を設け、その検出信号を制御手段 14 に伝送して制御することもできる。すなわち CO 低減手段の出口側から流出する改質ガス中の微量に含まれる一酸化炭素の濃度が予め設定された範囲を越えないように、制御手段 14 が流量調整弁 38 に制御信号を出力するように構成する。

【0066】

前記 CO 低減手段 3 は、例えば円筒状の反応槽内に酸化触媒を担持したハニカム状の多孔性のシートを多重に巻回して収容することにより構成できる。反応槽の入口部から流入した改質ガスが巻回したシートの間隙を通過して出口部から流出する間に、含まれる一酸化炭素は酸化触媒によって酸化されて無害な二酸化炭

素に変換する。そのためCO低減手段3から流出する改質ガスには極めて微量な一酸化炭素しか含まないので、例えば燃料電池に供給しても悪影響を及ぼすことがない。

なおCO低減手段の酸化触媒としては、例えばPt、Pd等の貴金属触媒をアルミナ等のセラミック粒子に担持したペレットタイプや、金属ハニカム構造あるいはセラミックハニカム構造に担持したモノリスタイプを使用できる。

【0067】

【発明の効果】

以上のように、本発明に係る自己酸化加熱型水蒸気改質システムによれば、水蒸気発生手段に供給する空気-燃料混合物をエジェクター等による第1の吸引混合手段で得るように構成したのでポンプなどの燃料加圧手段が不要になる。

また、燃料を燃焼することによって水蒸気を発生させる方式であるため、例えば本システムの負荷設備として燃料電池を対象とする場合、その燃料電池のアノード排ガスを燃料としてリサイクルすることが可能になる。

【0068】

さらに、改質手段に供給する原料-水蒸気混合物をエジェクター等による第2の吸引混合手段で得るように構成したのでポンプなどの原料ガス加圧手段が不要になる。このように第1の吸引混合手段および第2の吸引混合手段を使用することによって、改質に必要なエネルギーコストを大幅に低減できると共に、システム構成が簡単になり全体の寸法および重量を小さくできるので、例えば車両搭載用などとして好適に利用できる。

【0069】

上記システムには、改質手段で生成した改質ガスに含まれる一酸化炭素ガスを酸化し低減するCO低減手段を設けることができる。このようにCO低減手段を設けることにより、改質手段で生成した改質ガスに含まれる一酸化炭素ガスを著しく低減し、例えば燃料電池などに供給する場合、燃料電池の電極等への悪影響を著しく抑制することができる。それに加えて公害物質の一つであるNO_xの発生を限りなくゼロに近づけることが可能な自己酸化加熱型水蒸気改質システムとすることができる。

【0070】

上記いずれかのシステムにおいて、第1の吸引混合手段への燃料および／または原料ガスを水蒸気発生手段の燃焼部から排出する燃焼排ガスで予熱する第1の熱交換手段を有することができ、それによって水蒸気発生手段の燃焼効率をより向上することができる。

【0071】

上記いずれかのシステムにおいて、改質手段に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび／または水蒸気発生手段に供給する燃焼用の空気を予熱する第2の熱交換手段を設けることができ、それによってシステム全体の効率をより向上することができる。

【0072】

上記いずれかのシステムにおいて、前記改質手段は、伝熱性の隔壁で仕切られた第1反応室と第2反応室を有し、第1反応室にはその一方の端部に原料-水蒸気混合物を供給する原料供給部、他方の端部に排出部をそれぞれ設けると共に、その内部に水蒸気改質触媒層を充填し、第2反応室にはその一方の端部に第1反応室の排出部に連通する原料供給部および酸素含有ガス導入部、他方の端部に排出部をそれぞれ設けると共に、その内部の供給部側に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層、中間部に伝熱粒子層、排出部側にシフト触媒層を順に充填することができる。

【0073】

改質手段をこのように構成することにより、第2の反応室の発生熱で第1の反応室における改質反応を高い効率で行うことができる。

さらにこの改質手段と水蒸気発生手段および第2の吸引混合手段を一体的なパッケージ構造とすることにより、システムがコンパクトになり、放熱損失も大幅に低減し、さらにメンテナンスが容易になる。

【0074】

上記第1反応室と第2反応室を有するシステムにおいて、第1反応室はその原料供給部側に伝熱粒子層を充填し、排出部側に水蒸気改質触媒層を充填し、隔壁を介して、第1反応室の水蒸気改質触媒層及び伝熱粒子層と、第2反応室の伝熱

粒子層およびシフト触媒層とを対向させることができる。このように構成すると、第2の反応室からの発生熱をより効率よく第1の反応室に伝達することができる。

【0075】

上記第1反応室と第2反応室を有するいずれかのシステムにおいて、前記パッケージ構造には、さらに改質手段に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび／または水蒸気発生手段に供給する燃焼用の空気を予熱する第2の熱交換手段を含めることができる。このように構成すると、システムがさらにコンパクト化し、放熱損失の低減やメンテナンス性もより向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の自己酸化加熱型水蒸気改質システムのプロセスフロー説明図。

【図2】

図1における第1の吸引混合手段6または第2の吸引混合手段4の具体的構造を示す横断面図。

【図3】

図1における改質手段1の具体的構成を示す縦断面図とそのA-A断面図。

【符号の説明】

- 1 改質手段
- 2 水蒸気発生手段
- 2 a 燃焼部
- 3 貯留タンク (CO低減手段)
- 4 第2の吸引混合手段
- 5 混合手段
- 6 第1の吸引混合手段
- 7 加圧空気供給系
- 8 原料ガス供給系
- 9 脱硫手段
- 10 水タンク

- 12 第2の熱交換手段
- 13 第1の熱交換手段
- 14 制御手段
- 20 エジェクター
- 21 固定部
- 22 内部ノズル構造体
- 23 外部ノズル構造体
- 24, 25 開口部
- 26 絞り部
- 31~38 流量調整弁
- 40 水位検出手段
- 41 圧力検出手段
- 42 温度検出手段
- 61 外側筒
- 62 内側筒
 - 61a 第1反応室
 - 62a 第2反応室
 - 62b 隔壁
- 63 酸素含有ガス導入部
- 64~66 マニホールド
- 68 原料供給部
 - 68a 排出部
- 69 排出部
 - 69a 原料供給部
- 70 断熱壁
 - 71a 水蒸気改質触媒層
 - 71b 伝熱粒子層
 - 72a 混合触媒層
 - 72b 伝熱粒子層

7 2 c 高温シフト触媒層

7 2 d 低温シフト触媒層

7 2 e シフト触媒層

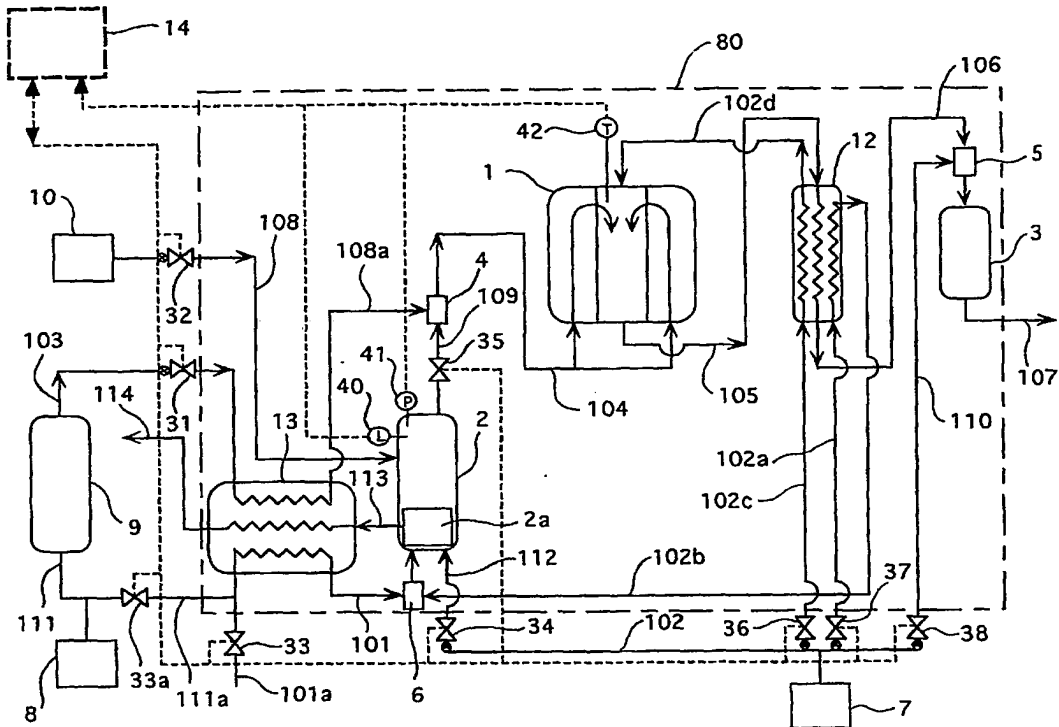
7 3 a ~ 7 3 e 支持板

8 0 パッケージ

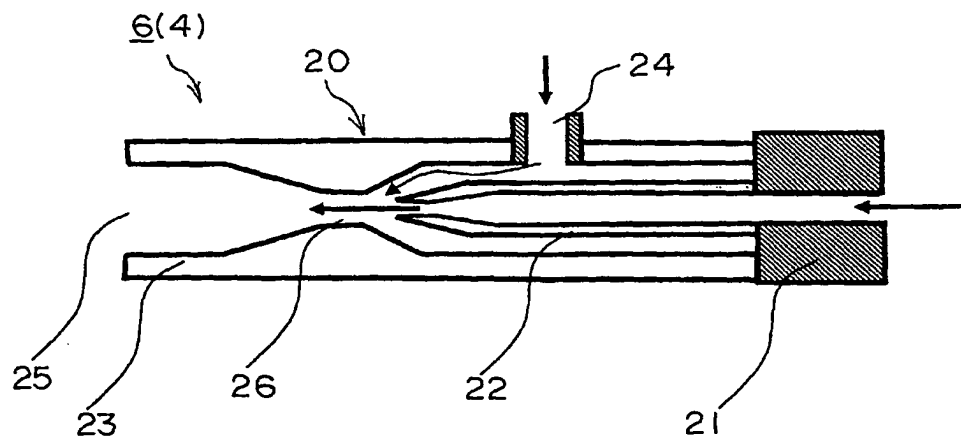
1 0 1 ~ 1 1 4 配管

【書類名】 図面

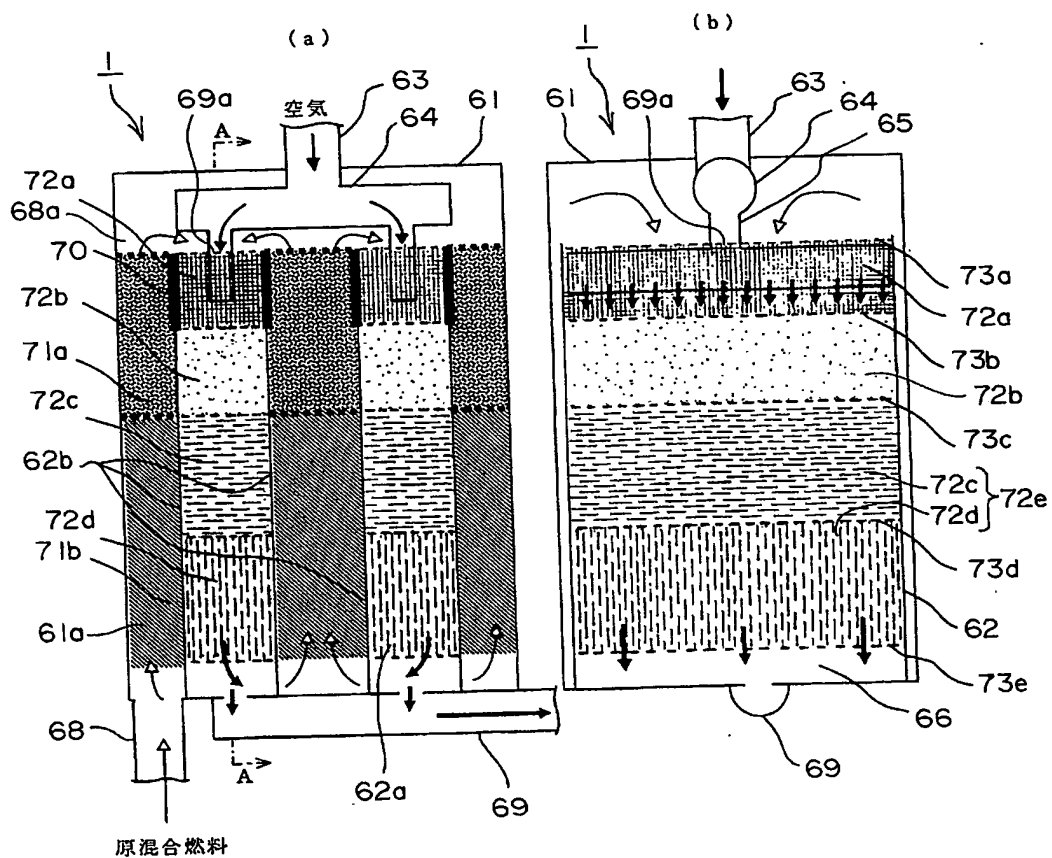
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コンパクトで軽量に構成できる自己酸化加熱型水蒸気改質システムの提供。

【構成】 本システムは、空気-燃料混合物を得るエジェクターからなる第1の吸引混合手段6と、燃焼部2aとを含み水を加熱して水蒸気を発生させる水蒸気発生手段2と、得られた水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料-水蒸気混合物を得るエジェクターからなる第2の吸引混合手段4と、原料-水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行う改質手段1を主要な構成要素としている。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 0 3 4 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 2 4 8 4]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 9 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都渋谷区代々木3丁目25番3号

氏 名

東洋ラジエーター株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 0 3 4 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 0 0 6 4 0 8]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 9 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区神田鍛冶町 3 丁目 8 番地 6

氏 名

株式会社日本ケミカル・プラント・コンサルタント

2. 変更年月日

1 9 9 9 年 4 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区神田鍛冶町 3 丁目 8 番地 6

氏 名

株式会社日本ケミカル・プラント・コンサルタント